

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИГИДРАЗИДА
 ХЛОРТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОЙ И ХЛОРАНГИДРИДА
 АДПИНОВОЙ КИСЛОТ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. Б. АЙВАЗЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 16 I 1979

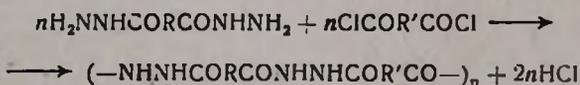
Изучены некоторые закономерности неравновесной поликонденсации дигидразидов хлортетрагидрофталево^{*}й и хлорангидрида адипиновой кислот в среде диметилформамида. Исследовано поведение полимера при нагреве от 20 до 500° в атмосфере воздуха.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Полигидразидам, представляющим собой полимерные соединения с гидразидной функциональной группой, посвящен ряд исследований [1—4], цель которых—получение высокотермостойких полимеров. Авторами изучены в основном ароматические гомо-сополигидразиды. Сами полигидразиды рассматриваются как промежуточный продукт синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов путем циклодегидратации различными способами [5].

В литературе отсутствуют данные о закономерностях неравновесной поликонденсации хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот с дигидразидами циклогексендикарбоновых кислот.

Целью настоящего исследования является определение закономерностей синтеза сополигидразида из дигидразида хлортетрагидрофталево^{*}й и дихлорангидрида адипиновой кислот в диметилформамиде (ДМФА). Образование полигидразидов по методу Фрейзера и Валленбергера [1] при действии хлорангидридов дикарбоновых кислот на дигидразиды дикарбоновых кислот происходит по реакции



Диметилформамид, являющийся реакционной средой, играет одновременно роль акцептора хлористого водорода [1, 3].

* *цис-4-Хлор-Δ¹-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота.*

При низкотемпературной поликонденсации ($t=0-5^\circ$) в ДМФА в течение 30 мин. нами был получен олигомер. Приведенная вязкость его 1% раствора в диметилсульфоксиде при 25° равна около 0,05. С целью повышения молекулярной массы полимера после 10—15 мин. выдержки реакционной смеси при низкой температуре ($0-5^\circ$) нами производился подогрев раствора до 90° , что значительно ускорило поликонденсацию.

Исследование влияния времени выдержки при 90° на молекулярную массу полимера показало, что уже через 8—10 мин. реакция завершается. Дальнейшего роста характеристической вязкости, следовательно, и молекулярной массы не наблюдается (рис. 1).

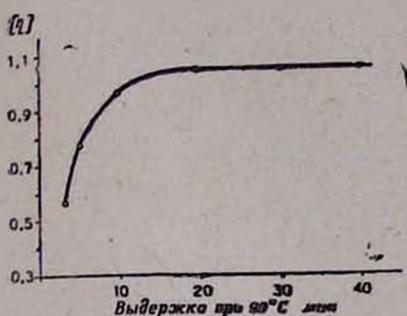


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот от времени выдержки при 90° . $[\eta]$ определялась в диметилсульфоксиде при 25° .

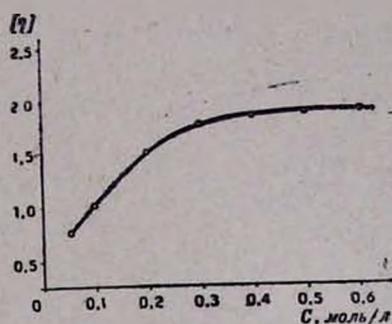


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот от концентрации реагентов. $[\eta]$ определялась в диметилсульфоксиде при 25° .

Существенное влияние на молекулярную массу исследуемого сополигидазида имеет концентрация реагирующих веществ (рис. 2), что связано, по всей вероятности, с уменьшением доли побочных реакций дихлорангидрида с ДМФА [6].

Анализ уравнения поликонденсации Карозерса [7] свидетельствует о резком снижении степени полимеризации в присутствии монофункциональных соединений. Иллюстрацией этого может служить полученная нами зависимость (рис. 3) характеристической вязкости (молекулярной массы) полимера от содержания хлорангидрида масляной кислоты и бутиламина.

Синтезированный нами сополигидазид хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот хорошо растворяется в горячей воде (характеристическая вязкость полимера в диметилсульфоксиде при 25° до 0,85), метилом и этиловом спиртах, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Согласно литературным данным [5], полигидазида при высокой температуре в вакууме циклодегидратируются в поли-1,3,4-оксадиазолы. Температура циклодегидратации связана со структурой цепи полигидазида. С целью определения этой температуры, а также температур фазовых переходов нами был произведен дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы на дериватографе си-

стемы Паулик, Паулик и Эрдей при скорости нагрева $5^\circ/\text{мин}$ в атмосфере воздуха (рис. 4). На кривой ДТА* наблюдается эндотермический пик в области $184\text{--}190^\circ$, соответствующий, очевидно, переходу в вязкотекучее состояние. Эндотермический пик в области $238\text{--}250^\circ$, по всей вероятности, характеризует процесс циклодегидратации, чему соответствует и потеря массы на кривой ТГА. Экзотермический пик 380° соответствует окислению полимера. Отнесение эндотермического пика $238\text{--}250^\circ$ к циклодегидратации было подтверждено синтезом поли-1,3,4-оксадиазола из сополигидазида при 240°

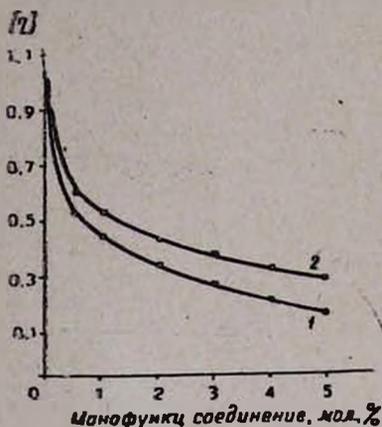


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот от содержания монофункциональных соединений: хлорангида масляной кислоты (1) и бутиламина (2). $[\eta]$ определялась в диметилсульфоксиде при 25° .

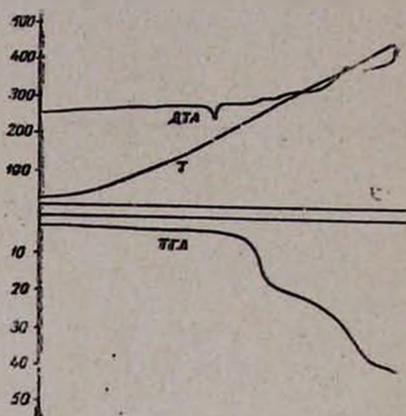
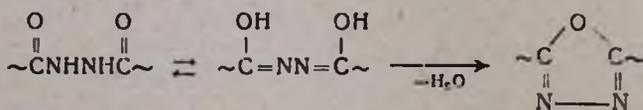


Рис. 4. Дериватограмма сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот.

Благодаря таутомерным превращениям в полимере при высокой температуре создается возможность циклодегидратации по схеме



В ИК спектре синтезированного циклодегидратацией сополигидазида полимера обнаружены полосы поглощения, отсутствующие в ИК спектре сополигидазида: 970 (1,3,4-оксадиазольный цикл [3]) и 1550 см^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$ связь [8])

Экспериментальная часть

Сополигидазид хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот синтезируется из очищенных дигидразида хлортетрагидрофталевой и хлоран-

* Анализировался сополигидазид с $[\eta] = 0,78$.

гидрида адипиновой кислот в среде осушенного ДМФА. 0,3 моля дигидразида хлортетрагидрофталевой кислоты суспендируется в 300 мл охлажденного до -3° ДМФА, к суспензии постепенно приливается 0,3 моля хлорангидрида адипиновой кислоты. Реакционная масса выдерживается при $0-5^{\circ}$ 15 мин., затем постепенно подогревается до 90° и выдерживается при этой температуре около 20 мин.

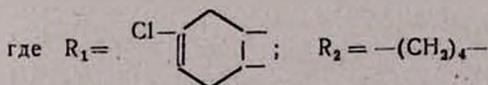
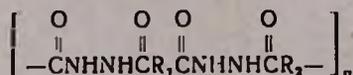
Сополигидразид осаждается из вязкого раствора ацетоном, промывается на воронке Бюхнера ацетоном, эфиром, после чего сушится в вакууме при 50° .

Таблица

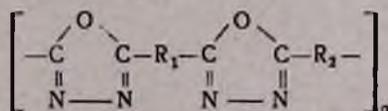
Сополигидразид и поли-1,3,4-оксадиазол, синтезированные на основе дигидразида хлортетрагидрофталевой и дихлорангидрида адипиновой кислот

Формула (элемент. звено)	Выход, %	Плотность, г/см ³	Анализ, %							
			С		Н		N		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$[C_{14}H_{19}N_4O_4Cl]_n$	92,5	1,1215	49,45	49,05	5,78	5,55	16,27	16,35	10,9	10,36
$[C_{14}H_{15}N_4O_2Cl]_n$	колич.	1,2974	54,29	54,81	5,06	4,89	18,95	18,27	11,41	11,58

Результаты анализа (табл.) подтверждают предполагаемую структуру сополигидразида



Поли-1,3,4-оксадиазол синтезируется при 240° в течение 36 час. при остаточном давлении 1,5 мм рт. ст. Навеска сополигидразида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот помещается в круглодонную колбу, погруженную в баню со сплавом Вуда и соединенную с вакуумной системой. Реакционная масса выдерживается в этих условиях 36 час. Синтезированный продукт растворяется в диметилсульфоксиде. Полимер высаживается ацетоном. Данные элементного анализа (табл.) и ИК спектроскопии говорят о следующей структуре продукта:



ՔԼՈՐՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՑՏԱԼԱԹՔՎԻ ԴԻԶԻԴՐԱԶԻԴԻ ԵՎ ԱԴԻՊԻՆԱԹՔՎԻ
ՔԼՈՐԱՆԶԻԴՐԻԴԻ ԱՆՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ
ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված են դիմիթիլֆորմամիդի միջավայրում քլորտետրահիդրոֆտալալաթթվի դիհիդրազիդի և ադիպինաթթվի քլորանհիդրիդի անհավասարակշիռ պոլիկոնդենսացման որոշ օրինաչափությունները:

Հետազոտված է պոլիմերի վարքագիծը օդում՝ 20—500° տաքացնելիս:

NON-EQUILIBRATED POLYCONDENSATION OF
CHLOROTETRAHYDROPHTHALIC ACID DIHYDRAZIDE
AND ADIPIC ACID CHLORIDE IN DIMETHYL FORMAMIDE

G. B. AYVAZIAN and M. B. ORDIAN

The non-equilibrated polycondensation of chlorotetrahydrophthalic acid dihydrazide and adipic acid chloride in dimethyl formamide and the behaviour of the polymers in the air in a temperature range to 20 to 500°C have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Pol. Sci., A2, 1137 (1964).
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. А. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 726 (1965).
3. M. Hasegawa, T. Untshi, J. Pol. Sci., 2B, 237 (1964).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид. № 221276 (1967), Бюлл. изобр. № 21, 92 (1968).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 296.
6. G. M. Copplinger, J. Am Chem. Soc., 76, 1372 (1954).
7. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, Изд., «Наука», М., 1965, стр. 488.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 17.